

506/553  
Rec'd PGT/PTC 02 SEP 2004 10/50655  
(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/074610 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 59/00,  
C08K 7/14, 5/50, 5/56

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02174

(22) Internationales Anmeldedatum:  
4. März 2003 (04.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 09 420.9 5. März 2002 (05.03.2002) DE  
102 09 756.9 5. März 2002 (05.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): TICONA GMBH [DE/DE]; Professor-Staudinger-  
Strasse, 65451 Kelsterbach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PAPKE, Nicolai  
[DE/DE]; Ludwig-Beck-Ring 5, 65239 Hochheim am  
Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYOXYMETHYLENE MOLDING COMPOUND AND MOLDED BODY PRODUCED THEREFROM

(54) Bezeichnung: POLYOXYMETHYLEN-FORMMASSE UND DARAUS HERGESTELLTE FORMKÖRPER

(57) Abstract: The invention relates to a polyacetal molding compound that contains a polyacetal homo- or copolymer, an additive and 0.0001 % by weight to 1.0 % by weight of a substance that catalyzes a chemical reaction between the polyacetal matrix polymer and the surface of the additive, and that contains the element Bor and is no Brønsted acid.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyacetal-Formmasse enthaltend ein Polyacetalhomo- oder Copolymer, einen Zusatzstoff und 00001 Gew.-% bis 1,0 Gew.-% einer Substanz, die eine chemische Reaktion zwischen dem Polyacetal-Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert, die das Element Bor nicht enthält und keine Brønsted-Säure ist.

WO 03/074610 A1

## Polyoxymethylen-Formmasse und daraus hergestellte Formkörper

### 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyoxymethylen-Formmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften.

10 Polyoxymethylen-Formmassen werden wegen ihrer vorzüglichen mechanischen Eigenschaften in zahlreichen Anwendungen eingesetzt. Zur Verbesserung der Eigenschaften werden dem Polyoxymethylenhomo- und Copolymeren Additive zur Anpassung der Eigenschaften an die Anwendungen zugesetzt, wie beispielsweise mineralische Füllstoffe, Verstärkungsfasern oder Schlagzähmodifikatoren.

15 Der Einfluss dieser Zusatzstoffe auf die Eigenschaften der Formmasse wird durch die Anbindung des Zusatzstoffes an die Kunststoffmatrix beeinflusst. Oft sind daher manche Zusatzstoffe nicht für alle Kunststoffe geeignet, oder sie werden mit Schichten versehen, die einer verbesserte Anbindung an die Kunststoffmatrix  
20 bewirken.

Dabei werden die Zusatzstoffe, insbesondere Verstärkungsfasern, mit Schichten überzogen, diese Fasern nach Trocknung der Schichte in das geschmolzene Polymer eingearbeitet. Diese Vorgehensweise ist bei Polyacetal jedoch oft nicht  
25 ausreichend.

JP-A-09/176,443 beschreibt daher die Verwendung von Orthoborsäure zusammen mit faserförmigen Verstärkungsstoffen als Zusatz in Polyoxymethylen-Formmassen, so dass ein Material mit guten mechanischen Eigenschaften erhalten wird.

30 EP-A-765,910 beschreibt die Verwendung von Borsäuren mit anorganischen Füllstoffen bei der Verarbeitung von Polyacetalen, wobei Formkörper mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften erhalten werden. Die Borsäure

bewirkt einen teilweisen Angriff und Schädigung des Kunststoffes, so daß reaktive Gruppen entstehen, die mit der Oberfläche des anorganischen Füllstoffes reagieren.

Nachteilig bei der Verwendung von Borsäure ist jedoch, daß Polyacetal durch  
5 Borsäure – wie von jeder anderen Brönsted-Säure - zumindest teilweise zersetzt wird, so daß zumindest ein Teil des Gewinnes in der mechanischen Stabilität durch den Abbau des Polymers verloren geht. Außerdem werden durch den Abbau die Beständigkeit des Kunststoffes sowie die Formaldehydemission erhöht und der vorteilhafte Effekt ist in seinem Ausmaß stark von der Art der verwendeten Füllstoffe  
10 und deren Oberflächenbehandlung bzw. der verwendeten Schlichte abhängig.

Es bestand daher die Aufgabe darin, Verbindungen aufzufinden, deren Zusatz eine verbesserte Anbindung von Zusatzstoffen, wie mineralischen Füllstoffen, faserförmigen Verstärkungsstoffen und/oder Schlagzähmodifikatoren, jedoch eine  
15 verringerte Schädigung des Polyacetals bewirkt und damit eine Polyacetal-Formmasse bereitzustellen, die eine geringe Zersetzung des Polyacetals, höhere Beständigkeit und Alterungsbeständigkeit, geringere Formaldehydemission, hohe Festigkeit, Schlagzähigkeit, hohe Bruchdehnung und Bindehaftfestigkeit und bessere Beständigkeit bei Medienkontakt aufweist, und wobei die Wirkung  
20 unabhängig von der Fasertyp / Schlichte ist.

Eine weitere Aufgabe bestand im Auffinden von Verbindungen, deren Zusatz eine verbesserte Anbindung von Zusatzstoffen, insbesondere von Verstärkungsfasern an die Polyacetalmatrix, jedoch eine verringerte Schädigung des Polyacetals bewirkt  
25 und damit eine langfaserverstärkte thermoplastische Polyacetal Struktur mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, bereitzustellen, welche die oben beschriebenen vorteilhaften Eigenschaften aufweist.

Die verbesserte Anbindung der Phase des Zusatzstoffes an die Polyacetalmatrix  
30 äußert sich in einer erhöhten Grenzflächenhaftung und – abhängig von der Art des Zusatzstoffes - in verbesserten mechanischen Eigenschaften des Formkörpers und/oder einer verbesserten Verteilung des Zusatzstoffes in der Polyacetalmatrix

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Polyacetal-Formmasse enthaltend mindestens einen Katalysator, der eine chemische Reaktion zwischen dem Polyacetal-Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert, der das Element Bor nicht enthält und keine Brönsted-Säure ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit eine Polyacetal-Formmasse enthaltend 20 Gew.-% - 99 Gew.-% eines Polyacetalhomo- oder Copolymeren;  
0,1 Gew.-% - 80 Gew.-% eines Zusatzstoffes,

10 bis zu 1,0 Gew. %, vorzugsweise 0,00001 Gew.-% - 0,5 Gew.-% mindestens eines Katalysators, der eine chemische Reaktion zwischen dem Polyacetal-Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert, wobei der Katalysator das Element Bor nicht enthält und keine Brönsted-Säure ist.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine langfaserverstärkte thermoplastische Polyacetal-Formmasse enthaltend 20 Gew.-% - 90 Gew.-% eines Polyacetals;  
10 Gew.-% - 80 Gew.-% einer Verstärkungsfasern,  
bis zu 1,0 Gew. %, vorzugsweise 0,00001 Gew.-% - 0,5 Gew.-% mindestens eines  
20 Katalysators, der eine chemische Reaktion zwischen dem Polyacetal-Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert, wobei der Katalysator das Element Bor nicht enthält und keine Brönsted-Säure ist.

Eine derartige Polyacetal-Formmasse bzw. eine derartige langfaserverstärkte  
25 Polyacetal-Formmasse weist eine hohe Festigkeit, ausgezeichnete Schlagzähigkeit sowie eine hohe Bruchdehnung und Bindenahtfestigkeit auf.

Als Katalysatoren gemäß der Erfindung eingesetzt werden können prinzipiell alle Verbindungen, die eine chemische Reaktion zwischen dem Polyacetal-Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysieren, die das  
30 Element Bor nicht enthalten und keine Brönsted-Säure sind.

Bei den chemischen Reaktionen kann es sich sowohl um die Umsetzung von reaktiven Gruppen des Polyacetal-Matrixpolymeren mit reaktiven Gruppen auf der Oberfläche des Zusatzstoffes handeln. Es kann sich aber auch um chemische Reaktionen handeln, bei denen zwischen eingesetzten Haftvermittlern und Polyacetalmatrix und/oder Oberfläche des Zusatzstoffes kovalente Bindungen ausgebildet werden oder bei denen sich kovalente Bindungen zwischen zwei Teilen eines Haftvermittlers ausbilden, von denen das eine Teil mit dem Polyacetal-Matrixpolymeren und das andere Teil mit der Oberfläche des Zusatzstoffes verträglich ist.

Beispiele für erfindungsgemäß katalysierte Reaktionen zur Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen dem Polyacetal-Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes sind alle Reaktionen, bei denen sich zwischen gleichen oder unterschiedlichen reaktiven Gruppen kovalente Bindungen ausbilden.

Beispiele für reaktive Gruppen sind Hydroxyl-, Thiol-, Mercaptan-, Amin-, Ester-, Amid-, Anhydrid-, Carboxyl-, Carbonat-, Sulfonsäure-, Epoxid-, Urethan-, Thiourethan-, Isocyanat-, Allophanat-, Harnstoff-, Biureth-, Lacton-, Lactam-, Oxazolidin-, Carbodiimidgruppen und Halogenatome.

Beispiele für chemische Reaktionen sind Reaktionen zwischen gleichen reaktiven Gruppen, wie Umesterungs-, Umamidierungs- oder Umurethanisierungsreaktionen; oder Reaktionen zwischen unterschiedlichen reaktiven Gruppen, wie Ester-, Amid- oder Urethanbildung oder Ausbildungen von Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen.

Als erfindungsgemäß eingesetzte Katalysatoren kommen vorzugsweise Verbindungen in Frage, die Umesterungs-, Umamidierungs- oder Umurethanisierungsreaktionen katalysieren oder die die Ausbildung von Ester-, Amid- und Urethangruppen katalysieren.

Vorzugsweise werden Verbindungen eingesetzt, die auch als Umesterungskatalysatoren eingesetzt werden können.

Vorteilhaft sind dies Lewis-Säuren, die jedoch keine Brönsted-Säuren sein dürfen.

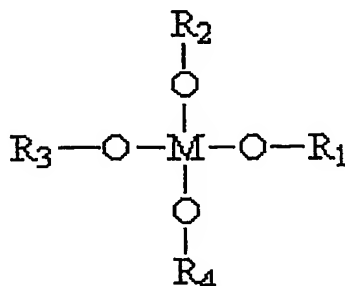
- 5 Diese Verbindungen werden gemäß der Erfindung eingesetzt in Mengen von bis zu 1,0 Gew.%, vorzugsweise 0,00001 bis 0,5 Gew.-%, vorteilhaft von 0,0005 bis 0,03 Gew.-% und besonders vorteilhaft von 0,0007 bis 0,01 Gew.-%, insbesondere von 0,0007 bis 0,005 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Formmasse.
- 10 Beispiele für geeignete Katalysatoren sind  $MgX_2$ ,  $BiX_3$ ,  $SnX_4$ ,  $SbX_5$ ,  $FeX_3$ ,  $GaX_3$ ,  $HgX_2$ ,  $ZnX_2$ ,  $AlX_3$ ,  $PX_3$ ,  $TiX_4$ ,  $MnX_2$ ,  $ZrX_4$ ,  $[R_4N]^+_q A^{q-}$ ,  $[R_4P]^+_q A^{q-}$ , wobei X ein Halogenatom, also I, Br, Cl oder F, und/oder eine Gruppe  $-OR$  oder  $-R$  sein kann, wobei R Alkyl oder Aryl bedeutet, q eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet und A ein q-wertiges Anion ist, beispielsweise Halogenid, Sulfat oder Carboxylat.

- 15 Auch Mischungen verschiedener Katalysatoren können eingesetzt werden.

Weitere, besonders vorteilhafte Katalysatoren werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphoniumsalzen, Phosphanen, Ammoniumsalzen,

- 20 Sulfoniumsalzen, Titanaten, Titanylverbindungen, Zirconaten und deren Mischungen.

Titanate und Zirconate sind vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel I



- 25

wobei M Titan oder Zirconium bedeutet und  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  einwertige organische

Reste sind, die gleich oder verschieden sein können.

Die Reste  $R_1$  bis  $R_4$  können im Einzelnen sein Alkylreste mit ein bis zwanzig Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls mit ein oder mehreren Hydroxyl- oder Alkoxygruppen und/oder mit Halogenatomen substituiert sind, wie Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl, Propyl, Butyl, Dodecyl, Hexadecyl, oder Stearyl; aromatische Gruppen, die gegebenenfalls mit ein oder mehreren Hydroxyl- oder Alkoxygruppen und/oder mit Halogenatomen substituiert sind, wie Phenyl oder Naphthyl, sowie kondensierte aromatische Reste, die beispielsweise abgeleitet sind von 2-Halomethylnaphthalin, 9-Halomethylantracen und 9-Halomethylphenanthren; araliphatische Gruppen, die gegebenenfalls mit ein oder mehreren Hydroxyl- oder Alkoxygruppen und/oder mit Halogenatomen substituiert sind, wie Benzyl.

Als Titanate oder Zirkonate vorteilhaft eingesetzt werden können Tetraalkyltitanate und -zirkonate, wobei die  $R_1$  bis  $R_4$  gleich oder verschieden sein können und 1 bis 20 Kohlenstoffatome, vorteilhaft 2 bis 10 Kohlenstoffatome, insbesondere 3 bis 8 Kohlenstoffatome besitzen.

Niedere Tetraalkyltitanate und -zirkonate, wie beispielsweise Titantetramethoxid, sind oft flüchtig, daher ist den weniger flüchtigen höheren Homologen wie Titantetrabutoxid meist der Vorzug zu geben. Vorteilhaft einsetzbar sind Titantetrabutoxid, Zirkontetrabutoxid, Tetrapentyltitanat, Tetrapentylzirkonat, Tetrahexyltitanat, Tetrahexylzirkonat, Tetraisobutyltitanat, Tetraisobutylzirkonat, Tetra-tert.-butyltitanat, Tetra-tert.-butylzirkonat, Triethyl-tert.-butyltitanat, Triethyl-tert.-butylzirkonat und ähnliche Verbindungen.

Weitere bevorzugt eingesetzte Titanate bzw. Zirkonate sind Mischoxide der Formeln  $Mt_4TiO_4$ ,  $Mt_2TiO_3$ ,  $Mt_2Ti_2O_5$ ,  $Mt_2Ti_3O_7$ ,  $Mt_4ZrO_4$ ,  $Mt_2ZrO_3$ ,  $Mt_2Zr_2O_5$  und  $Mt_2Zr_3O_7$  worin Mt ein ein- oder zweiwertiges Metall, vorzugsweise ein Alkalimetall- oder ein Erdalkalimetall ist.

Titanylverbindungen weisen vorzugsweise die Struktur  $[Ml^{p+}]_s [TiO]^{2+} [A^r]_t$  auf, worin

p 1 oder 2 bedeutet, s 0, 1 oder 2 ist, Ml ein ein- oder zweiwertiges Metall, A ein r-wertiges Anion darstellt, r und t unabhängig voneinander 1 oder 2 bedeuten, wobei der Ausdruck  $s \cdot p + 2$  dem Ausdruck  $r \cdot t$  entspricht. Vorzugweise sind  $p=1$ ,  $s=0$  oder 2,  $r=1$  oder 2 und  $t=2$ .

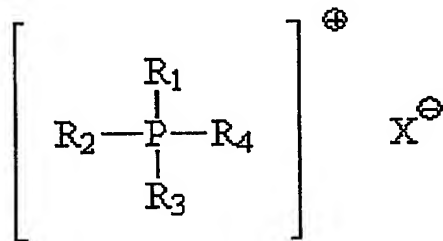
5

Ml ist vorzugsweise ein Alkalimetallkation. A ist vorzugsweise ein Anion einer ein- oder zweiwertigen Carbonsäure, wie Essigsäure oder Oxalsäure.

Ein Beispiel für eine bevorzugt eingesetzte Titanylverbindung ist Kalium-titanyl-bisoxalat ( $K_2[C_4O_9]Ti$ ).

10

Besonders vorteilhaft einsetzbar als Katalysator gemäß der Erfindung sind Phosponiumsalze. Bevorzugt eingesetzte Phosponiumsalze gemäß der Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel II



15

II

wobei  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  gleich oder unterschiedlich sind und eine der oben definierten Bedeutungen annehmen können, und wo X eine der oben angegebenen Bedeutungen annehmen kann.

20

Beispiele besonders bevorzugter Phosponiumsalze sind

(1-Acetylamino-2-Phenyl-vinyl)-triphenyl-phosponiumperchlorat, (1-Benzoylamino-2,2-bis-(4-CL-phenylsulfanyl)-vinyl)-triphenyl-phosponiumchlorid, (1-Benzoylamino-2,2-bis-ethylsulfanyl-vinyl)-triphenylphosponiumchlorid, (1-Benzoylamino-2,2-bis-phenylsulfanyl-vinyl)-triphenylphosponiumchlorid, (1-Benzoylamino-2,2-dichlor-vinyl)-triphenylphosponiumchlorid, (1-Benzoylamino-2,2-dichlor-vinyl)-triphenylphosponiumiodid, (1-Benzoylamino-2-(4-chlorphenyl)-vinyl)-triphenylphosponiumchlorid, (1-Benzoylamino-2-(4-CL-phenylsulfanyl)-vinyl)-triphenyl-

25



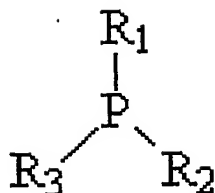
phosphoniumchlorid, (1- Benzoylamino -2-(4-nitrophenyl)-vinyl) triphenylphosphoniumchlorid, (1- Benzoylamino -2-chlor-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1- Benzoylamino -2-CL-2-ethylsulfanyl-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, Tetraphenylphosphoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumchlorid, Dimethylbehenylphosphoniumchlorid, Trimethyldodecylphosphoniumchlorid, Trimethyloctadecylphosphoniumchlorid, Trimethylhexadecylphosphoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumchlorid, Stearyltributylphosphoniumchlorid Tetraethylphosphoniumbromid, Tetrabutyl-phosphoniumbromid, Dimethylbehenylphosphoniumbromid, Trimethyldodecylphosphoniumbromid, Trimethyloctadecylphosphoniumbromid Trimethylhexadecylphosphoniumbromid, Tetrabutylphosphoniumbromid, Stearyltributylphosphoniumbromid.

Ganz besonders bevorzugte Phosphoniumsalze tragen als mindestens einen der Reste  $R_1$  bis  $R_4$  einen Arylrest, vorteilhaft mindestens einen Phenylrest, wie zum Beispiel Tetraphenylphosphoniumchlorid oder Tetraphenylphosphoniumbromid. Insbesondere bevorzugte Phosphoniumsalze enthalten als Reste  $R_1$  bis  $R_4$  sowohl aromatische als auch aliphatische Reste, insbesondere drei Arylreste, beispielsweise Phenylreste. Beispiele für diese letztgenannte Gruppe sind Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumbromid.

Weitere geeignete Verbindungen sind dem Fachmann bekannt, leicht erhältlich und beispielsweise unter <http://www.sigma-aldrich.com> zu finden.

Ebenfalls einsetzbar als Katalysator sind die analog zu Formel II definierten Ammonium- und Sulfoniumsalze sowie Phosphane.

Bevorzugt Phosphane sind Verbindungen der allgemeinen Formel IIa



IIa

wobei die Reste  $R_1$  bis  $R_3$  gleich oder verschieden sein können und analog zu den Resten  $R_1$  bis  $R_4$  der in Formel II dargestellten Phosphoniumsalze definiert sind.

5 Besonders vorteilhaft ist Triphenylphosphan,  $P(C_6H_5)_3$ .

Die Ammonium- und Sulfoniumsalze, Phosphane sowie insbesondere die Phosphoniumsalze können vorteilhaft in Mengen von 0,00001 Gew.-% bis 0,03 Gew.-%, besonders vorteilhaft von 0,0005 Gew.-% bis 0,025 Gew.-%, ganz  
10 besonders vorteilhaft von 0,0007 Gew.-% bis 0,005 Gew.-% eingesetzt werden.

Da bei sehr geringen Konzentrationen die Durchmischung und homogene Verteilung jedoch schwieriger wird (meist bei Mengen deutlich unterhalb von 5 ppm), werden diese Verbindungen jedoch meist in Mengen von 0,001 bis 0,003 Gew.-%  
15 verwendet.

Als Polyacetale (POM) können in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden Polyoxymethylen Homo- oder Copolymere.

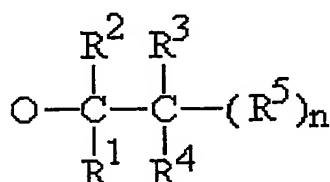
20 Homopolymere des Formaldehyds oder Trioxans sind solche Polymere, deren Hydroxylendgruppen in bekannter Weise chemisch gegen Abbau stabilisiert sind, z.B. durch Veresterung oder Veretherung. Copolymere sind Polymere aus Formaldehyd oder seinen cyclischen Oligomeren, insbesondere Trioxan, und cyclischen Ethern, cyclischen Acetalen und/oder linearen Polyacetalen. In dem  
25 erfindungsgemäßen Verfahren kann insbesondere auch das sogenannte Rohpolymerisat eingesetzt werden. Dies ist das Reaktionsprodukt aus der kationischen Polymerisation von Trioxan und einem oder mehreren Comonomeren unter Verwendung von bekannten Initiatoren und gegebenenfalls

Molekulargewichtsreglern.

POM-Homo- oder Copolymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten -CH<sub>2</sub>O- in der Polymerhauptkette auf.

Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren. Beispiele für geeignete Katalysatoren sind Bortrifluorid und Trifluormethansulfonsäure.

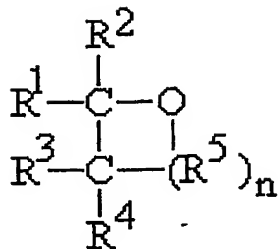
Im Rahmen der Erfindung werden POM-Copolymere bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten -CH<sub>2</sub>O- noch bis zu 50, vorzugsweise von 0,1 bis 20 und insbesondere 0,5 bis 10 mol-% an wiederkehrenden Einheiten der Formel III



III

enthalten, wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R<sup>5</sup> eine -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl- oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat.

Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel IV

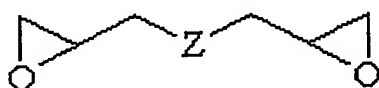


IV

wobei  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^5$  und  $n$  die obengenannte Bedeutung haben. Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether sowie lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

Besonders vorteilhaft sind Copolymere aus 99,5 - 95 Mol-% Trioxan und 0,5 bis 5 mol-% einer der vorgenannten Comonomere.

- 10 Ebenfalls geeignet sind Oxymethylenterpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether und mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise einer bifunktionellen Verbindung der Formel V



V

- 15 wobei Z eine chemische Bindung, -O- oder -ORO- ( $\text{R}=\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylen oder  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_8$ -Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

- Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

- 25 Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen POM-Homo- und Copoly-

merisate sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben.

Die bevorzugten POM-Copolymere haben Schmelzpunkte von mindestens 150 °C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert)  $M_w$  im Bereich von 5 000 bis 200 000, vorzugsweise von 7 000 bis 150 000.

Endgruppenstabilisierte POM-Polymerisate, die an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.

Die eingesetzten POM-Polymere haben im allgemeinen einen Schmelzindex (MVR-Wert 190/2,16) von 1 bis 50 cm<sup>3</sup>/10 min (ISO 1133).

Als Zusatzstoffe geeignet sind im Allgemeinen alle Zusatzstoffe, die in der Polymermatrix in einer separaten Phase vorliegen und deren Oberfläche durch eine chemische Reaktion mit der Polyacetalmatrix kovalent verbunden werden kann. Dabei kann es sich um typische Verstärkungsstoffe, wie Fasern, Bändchen, Folien oder Faser-Flächengebilde handeln, oder um typische Füllstoffe, die hauptsächlich aus wirtschaftlich Gründen eingesetzt werden, beispielsweise um mineralische Füllstoffe, aber auch um Füllstoffe, die eingesetzt werden, um der Zusammensetzung eine gewünschte Eigenschaft zu verleihen, beispielsweise um eine Verstärkungswirkung zu erzielen, sowie um Schlagzähmodifikatoren.

Vorteilhaft sind diese Zusatzstoffe mit einer Schlichte versehen oder wurden oberflächenbehandelt, um die Anbindung an die Polyacetalmatrix zu verbessern.

Dies ist insbesondere bei mineralischen Füllstoffen und Verstärkungsfasern vorteilhaft der Fall. Als mineralische Füllstoffe einsetzbar sind vorteilhaft Kreide, Calciumcarbonat, Glaskugeln, hohle Glaskugeln, Talkum, Wollastonit, Lehm, Molybdändisulfid oder Graphit.

Als Verstärkungsfasern können vorteilhaft Mineralfasern, wie Glasfasern, Polymerfasern, insbesondere organische Hochmodulfasern, wie Aramidfasern, oder

Metallfasern, wie Stahlfasern, oder Kohlenstofffasern eingesetzt werden.

Diese Fasern können modifiziert oder unmodifiziert sein, beispielsweise mit einer Schlichte versehen, oder chemisch behandelt, um die Haftung mit dem Kunststoff zu verbessern. Besonders bevorzugt sind Glasfasern. Zur Behandlung von Glasfasern dienen meist organische Silane, insbesondere Aminosilane.

Im Einzelnen können als beispielsweise als Aminosilane eingesetzt werden 3-Trimethoxysilylpropylamin, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(3-trimethoxysilanyl-propyl)-ethan-1,2-diamin, 3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilan, N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-ethandiamin.

Außerdem vorteilhaft verwendbar sind Schichten, die auf Polyurethanen basieren.

Die Verstärkungsfasern können in das Polyacetal eincompoundiert werden, beispielsweise in einem Extruder oder Knetter. Die Verstärkungsfasern können aber auch vorteilhaft als Endlosfasern in einem hierfür geeigneten Verfahren mit der Polyacetalformmasse imprägniert oder umhüllt und anschließend als Endlosstrang aufgewickelt, verarbeitet oder auf eine gewünschte Granulatlänge zerschnitten werden, so daß die Faser- und Granulatlängen gleich sind. Ein besonders hierfür geeignetes Verfahren ist beispielsweise das Pultrusionsverfahren.

Die langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse kann erfindungsgemäß ein Glasfaserbündel sein, welches mit einer oder mehrerer Schichten des Polyacetal-Matrixpolymeren ummantelt ist, so dass die Fasern nicht imprägniert sind und erst bei der Verarbeitung, beispielsweise im Spritzguss, eine Mischung der Fasern und des Polyacetal-Matrixpolymeren eintritt. Vorteilhaft sind die Fasern jedoch mit dem Polyacetal-Matrixpolymeren imprägniert.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird die langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse nach dem Pultrusions-Verfahren hergestellt, wobei

- i) Faserbündel durch eine flache Düse, die mit einer Schmelze aus

mindestens einem Polyacetal und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen gefüllt ist, geführt werden,

- ii) die eingetauchten Faserbündel über eine Formdüse geführt werden,
- iii) die Faserbündel gekühlt werden,
- 5 iv) die Faserbündel nachgeformt werden und
- v) die Faserbündel quer zur Laufrichtung auf die Länge der Struktur geschnitten oder als endlose Struktur aufgewickelt werden.

Die Imprägnierung der Faserbündel mit dem Polyacetal-Matrixpolymeren, wie  
10 beispielsweise durch Pultrusion in Schritt i) des obigen Verfahrens, kann auch nach anderen geeigneten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann die Faserimprägnierung mit einem Verfahren durchgeführt werden, bei dem das Faserbündel von einem Polyacetal-Matrixpolymeren durchtränkt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Faserbündel auf eine Trageeinrichtung aufgelegt wird und  
15 dass die Trageeinrichtung zusammen mit dem aufliegenden Faserbündel an einer Imprägniereinrichtung vorbeigeführt wird. Ein solches Verfahren ist in EP-A-756,536 beschrieben.

Die Imprägnierung der Faser kann außerdem nach einem Verfahren erfolgen, bei  
20 dem unter Verwendung eines Plastifizierextruders, bei dem ein Faserstrang über Führungsgatter und Vorwärmeinrichtung geführt in einer Imprägniervorrichtung mit flüssigem Polyacetalfilm benetzt wird und anschließend in den Plastifizierextruder eingeführt, darin die einzelnen Fasern zerschnitten und vermischt und als weiterverarbeitbare faserverstärkte Polyacetalmasse ausgetragen wird,  
25 gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

- a) der Faserstrang wird über Beschichtungsdüsen in die Zuführöffnung des Plastifizierextruders vorzugsweise parallel zu den Extruderachsen und annähernd tangential auf eine Extruderwelle und um die Extruderwellen vortreibend aufgewickelt, sowie in Zylinderbohrungen von im Durchmesser um mindestens die vierfache Stärke des Faserstranges vergrößerte  
30 Schneckenzyylinder eingezogen,

b) in der Zuführöffnung erfolgt dabei auf eine Flachseite des Faserstranges das Aufbringen eines Polyacetalfilms aus der rechten Beschichtungsdüse direkt, während auf die zweite Flachseite das Aufbringen indirekt durch Einpressen des Faserstranges in den vorher aus der linken Beschichtungsdüse auf die Schneckenwelle aufgetragenen flüssigen Polyacetalfilm erfolgt dabei wird der Faserstrang innerhalb einer Einzugs- und Imprägnierstrecke mit den einzelnen endlosen Fasern an den Extruderwellen einreibend bzw. durchreibend an beiden Flachseiten mit den flüssigen Polyacetalfilmen benetzt bzw. getränkt und

c) anschließend werden die mit Polyacetal durchimprägnierten bzw. durchtränkten Einzelfasern bzw. der Faserstrang aus der Einzugs- und Imprägnierstrecke über eine Schneidkante in die im Durchmesser verkleinerten Schneckenzyylinder in eine kurze Austrag- und Förderstrecke geführt und hierbei in weitgehend vorbestimmte Längen zerschnitten.

Ein solches Verfahren ist zum Beispiel beschrieben in DE-A-198 36 787.

Bei den beschriebenen erfindungsgemäßen umweltfreundlichen und wirtschaftlichen Verfahren wird eine stäbchenförmige Struktur mit einer bestimmten Form erhalten.

Die stäbchenförmige Struktur weist eine Länge von 3 mm bis 100 mm, bevorzugt von 4 mm bis 50 mm und besonders bevorzugt von 5 mm bis 15 mm auf. Die stäbchenförmige Struktur, auch als Granulat bezeichnet, weist im Allgemeinen einen Durchmesser von 1 mm bis 10 mm, von 2 mm bis 8 mm und besonders bevorzugt von 3 mm bis 6 mm auf.

Erfindungsgemäß ist auch ein Verfahren vorgesehen, wobei die Komponenten im Extruder gemischt werden, die Verstärkungsfasern durch die Schmelze benetzt und das gewonnene Material anschließend granuliert wird. Das so gewonnene Granulat kann mit Farbstoff und/oder Pigment vermischt werden und bei einem weiteren Verarbeitungsprozeß zum Bauteil verarbeitet werden.

Die langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse kann auch erfindungsgemäß nach



dem Compoundierverfahren oder nach dem Direktverfahren hergestellt werden. Besonders vorteilhaft wird nach dem Direktverfahren keine stäbchenförmige Struktur erhalten, die in einem weiteren Verfahrensschritt zu einem geformten Gegenstand geformt werden muss, sondern der geformte, mit langen Verstärkungsfasern (die 5 Verstärkungsfasern haben hierbei eine Länge von 3 bis 3 100 mm) verstärkte geformte Gegenstand, wird direkt aus Verstärkungsfasern und dem Polyacetal-Matrixpolymeren erhalten, welches den Katalysator erhält.

Erfindungsgemäß wird ein geformter Gegenstand aus dem geschmolzenen, 10 gegebenenfalls gefärbten langfaserverstärkten Polyacetalgranulat in an sich bekannter Weise, wie Spritzguß, Extrusion, Blasformen oder Plastifizierpressen geformt.

Die Struktur der langfaserverstärkten Polyacetal-Formmasse ist erfindungsgemäß 15 stabförmig, streifenförmig, bandförmig oder flächenförmig. Bevorzugt ist die Stabform, die erhalten wird, in dem die Oberfläche der Faser, daher der zusammengesetzten gebündelten Faser, kontinuierlich parallel angeordnet mit Polyacetal zu einem Strang beschichtet werden und dann auf die benötigte Länge geschnitten werden.

20 Erfindungsgemäß können alle Komponenten, ausgenommen die Verstärkungsfasern, in einem Knetter oder einem Extruder schmelzegemischt werden. Die Temperatur wird auf 5 °K bis 100 °K, bevorzugt auf 10 °K bis 60 °K oberhalb der Schmelztemperatur des höher schmelzenden Polyacetals eingestellt. Die 25 Schmelzemischung ist nach einer Zeit von 30 Sekunden bis 15 Minuten, bevorzugt von 1 Minuten bis 10 Minuten abgeschlossen.

Die langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse kann auch derart beschaffen sein, dass die Fasern im Wesentlichen von dem Polyacetal bzw. einem Blend von 30 Polyacetalen benetzt sind und der imprägnierte Faserstrang in der Mitte der langfaserverstärkten Polyacetal-Formmasse von einer anderen Komponente, vorzugsweise einem unterschiedlichen thermoplastischen Kunststoff oder einem

Blend ummantelt ist und die Komponenten an der Oberfläche miteinander verbunden sind. Eine derartige Struktur kann beispielsweise nach einem Verfahren hergestellt werden, welches in US-A-6,090,319 beschrieben wurde.

5 Eine solche langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse kann hergestellt werden, indem

- 10 - nach der Faserimprägnierung nach einem der oben beschriebenen Verfahren der imprägnierte Faserstrang kontinuierlich aus der Vorrichtung zur Imprägnierung herausgezogen wird;
- das zur Ummantelung der langfaserverstärkten Polyacetal-Formmasse vorgesehene Material kontinuierlich aufgeschmolzen und im plastischen Zustand in und der Länge nach durch eine verlängerte Pressform mit einer vollständig offenen, rohrförmigen Passage, in der sich das zur Ummantelung der Polyacetal-Formmasse vorgesehene Material befindet, hindurchgepresst wird;
- 15 - kontinuierlich der imprägnierte Faserstrang in die erwähnte verlängerte Pressform hinein und hindurch befördert wird, während gleichzeitig das zur Ummantelung des imprägnierten Faserstranges vorgesehene Material hindurchgepresst wird;
- 20 - der imprägnierte Faserstrang mit dem geschmolzenen, zur Ummantelung der langfaserverstärkten Polyacetal-Formmasse vorgesehenen Material in Kontakt gebracht und beschichtet und eine langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse erhalten wird, bei der die Fasern im Wesentlichen nur von einer der Komponenten benetzt sind und der imprägnierte Faserstrang in der Mitte der langfaserverstärkten Polyacetal-Formmasse von der jeweils anderen Komponente ummantelt ist und die Komponenten an der Oberfläche miteinander verbunden sind;
- 25 - die langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse aus der Pressform kontinuierlich entfernt wird; und
- 30 - die Faserbündel quer zur Laufrichtung auf die Länge der Struktur geschnitten oder als endlose Struktur aufgewickelt werden.

Bei Anwendung dieses Verfahrens werden die Verstärkungsfasern nach einem bekannten Verfahren, vorzugsweise nach dem Pultrusionsverfahren, mit einer der Komponenten imprägniert, die gegebenenfalls einen oder mehrere weitere Zusatzstoffe enthalten kann. Die erhaltene Struktur wird anschließend mit der anderen Komponente beschichtet, die jeweils auch einen oder mehrere weitere Zusatzstoffe enthalten kann.

Bevorzugt werden die Verstärkungsfasern mit der Komponente benetzt, die vorteilhaft den Katalysator enthält, und der entstehende Strang wird anschließend mit der anderen Komponente umhüllt, wobei auch diese Komponente weitere Zusatzstoffe enthalten kann.

Vorteilhaft enthalten die hier räumlich von einander getrennten Komponenten unterschiedliche weitere Zusatzstoffe.

Erfindungsgemäß wird die langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse zur Herstellung von Formteilen verwendet. Diese Formteile weisen hervorragende mechanische Eigenschaften, insbesondere hervorragende Schlagzähigkeit, eine hohe Wärmeformbeständigkeit und geringe Verformbarkeit auf. Durch den geringen Verzug besitzen die Formteile außerdem eine verbesserte Passgenauigkeit.

Die Formteile können durch die bekannten Verarbeitungsverfahren, wie beispielsweise durch Spritzguss, Pressformen, Blasformen aus den erfindungsgemäßen langfaserverstärkten Polyacetal-Formkörpern hergestellt werden.

Weitere erfindungsgemäß eingesetzte vorteilhafte Zusatzstoffe sind auch Schlagzähmodifikatoren. Durch die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren wird außerdem die Verträglichkeit und die Dispergierfähigkeit der Schlagzähmodifikatoren in der Polymermatrix verbessert, was in höheren Schlagzähigkeiten resultiert.

Dies geschieht indem "in-situ", also während des Schmelzeknetvorgangs eine Kopplungsreaktionen zwischen dem Polyacetal und verfügbaren Funktionalitäten des Schlagzähmodifikators katalytisch begünstigt wird und damit sozusagen ein Blockcopolymer entsteht, das als Verträglichkeitsmacher über die Phasengrenzfläche hinweg die thermodynamische Mischbarkeit und damit die Verträglichkeit innerhalb der Mischung verbessert.

Schlagzähmodifikatoren werden typischerweise eingesetzt in Mengen von 5 Gew.-% - 50 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 Gew.-% bis 30 Gew.-%.

Als Schlagzähmodifikator vorzugsweise einsetzbar sind einzeln oder als Gemisch Polyurethane, zweiphasige Mischungen aus Polybutadien und Styrol/Acrylnitril (ABS), modifizierte Polysiloxane bzw. Silicon-Kautschuke oder Pfcopopolymere aus einem kautschukelastischen, einphasigen Kern auf Basis von Polydien und einer harten Pfcophülle (Kern-Hüllen- bzw. Core-Shell-Struktur). Im letzteren Fall bestehen Schlagzähmodifikatoren aus Partikeln, die überwiegend, vorzugsweise zu mehr als 70 %, eine Kern-Hüllen-Struktur aufweisen. Dabei wird der Kern von einer kautschukelastischen Polymerphase gebildet, auf die die harte Hülle, die auch aus mehreren Schichten bestehen kann, aufgefropft ist. Der Kern ist bevorzugt einphasig, das heißt, daß der Kern überwiegend, vorzugsweise vollständig, aus der kautschukelastischen Weichphase besteht und nur in geringen Mengen, vorzugsweise keine, Einschlüsse aus harten Polymerbestandteilen der Hülle enthält. Das Pfcopopolymer besteht meist zu 40 bis 95 Gew.-%, vorteilhaft zu 60 bis 90 Gew.-%, besonders vorteilhaft zu 70 bis 80 Gew.-% aus dem kautschukelastischen Kern. Der Anteil der Hülle (Schalen) beträgt 5 bis 60 Gew.-%, vorteilhaft 10 bis 40 Gew.-%, besonders vorteilhaft 20 bis 30 Gew.-%. Der Kern besteht im Allgemeinen aus Polydienen, wie z. B. Polybutadien oder Polyisopren und kann bis zu 10 Gew.-%, vorteilhaft bis zu 5 Gew.-%, an Comonomer-Einheiten enthalten. Als Comonomer lassen sich vorteilhaft Styrol oder Acrylnitril einsetzen. Das Kernpolymer kann auch vernetzt sein und einen Gelanteil, gemessen in Toluol, von im Allgemeinen größer

als 70 % und vorzugsweise größer als 80% besitzen. Als Vernetzer läßt sich zum Beispiel Divinylbenzol einsetzen. Die Hülle der Partikel besteht aus harten Polymeren, welche auf den Kern als Pfropfsubstrat aufgepfropft sind. Dabei kann die Hülle ein- oder mehrschalig, vorteilhaft zweischalig, ausgebildet sein. Bei mehr  
5 als einer Hülle bestehen die unterschiedlichen Schichten vorteilhaft aus unterschiedlichen Polymeren oder Copolymeren. Vorteilhaft ist hierbei die erste Schicht vernetzt. Gegebenenfalls können aber auch die übrigen Schichten vernetzt sein.

10 Diese Schlagzähmodifikatoren und deren Aufbau sind an sich bekannt und beispielsweise in der EP-A-156,285 und EP-A-668,317 beschrieben, auf deren Offenbarung hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die Glastemperaturen, der vorstehend beschriebenen Schlagzähmodifikatoren liegt  
15 üblicherweise zwischen  $-40^{\circ}\text{C}$  und  $-120^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt unterhalb von  $-60^{\circ}\text{C}$ , insbesondere zwischen  $-80^{\circ}\text{C}$  und  $-120^{\circ}\text{C}$ .

Als Schlagzähmodifikatoren einsetzbare Pfropfcopolymere sind auch Materialien verwendbar, bei der der Kern überwiegend oder vollständig aus vorzugsweise  
20 teilvernetzten Polyacrylsäureestern oder Polymethacrylsäureestern besteht, deren Alkoholkomponente 1 bis 15 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält. Als Comonomere kommen olefinische Monomere in Frage, vorteilhaft Butadien, Cyclooctadien, Vinylether und Halogenalkylacrylate. Der Gelanteil, gemessen in Toluol, beträgt bevorzugt mindestens 50%, besonders  
25 bevorzugt mindestens 70%. Für die Pfropfhülle können die oben beschriebenen Monomeren und Monomerengemische eingesetzt werden. Auch die Teilchengrößen liegen im gleichen Bereich. Pfropfpolymeren auf Basis von Polyacrylsäureestern und Polymethacrylsäureestern sind zum Beispiel beschrieben in DE-A-1,964,156, DE-A-2,116,653, EP-A-50,265, EP-A-60,601 und EP-A-64,207, worauf Bezug genommen  
30 wird. Der Kern des Pfropfpolymeren kann auch vollständig oder teilweise aus einem Silikonkautschuk und/oder unverletzten Organopolysiloxanen bestehen. Auf diesen Kern, der vorzugsweise pfropfaktive funktionelle Gruppen enthält, können die weiter

oben beschriebenen Monomere und/oder Monomergemische aufgepfropft werden. Diese Materialien sind beispielsweise in DE-A-2,659,357 beschrieben, worauf Bezug genommen wird.

- 5 Als Schlagzähkomponente, Schlagzähmodifikatoren, sind außerdem Polyurethane, vorzugsweise thermoplastische Polyurethane einsetzbar. Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Polyurethanen handelt es sich um bekannte Produkte, die beispielsweise in DE-A-1,193,240, DE-A-2,051,028 und im Kunststoff-Taschenbuch, (Saechtling, 27. Ausgabe, Hanser Verlag 1998) auf den Seiten 523 bis 542  
10 beschrieben sind, worauf Bezug genommen wird.

- Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethane sind vorzugsweise thermoplastisch und damit vorzugsweise im wesentlichen unvernetzt, das heißt wiederholt ohne nennenswerte Zersetzungerscheinungen schmelzbar. Ihre reduzierten spezifischen  
15 Viskositäten, gemessen bei 30°C in Dimethylformamid, liegen in der Regel bei 0,5 bis 3 dl/g, vorzugsweise bei 1-2 dl/g. Die Werte für die Reißdehnungen betragen zweckmäßigerweise 800 bis 1500 %, vorzugsweise 1000 bis 1500 %, während die Shore-Härte A bei höchstens 90, vorteilhaft nicht über 81, vorzugsweise zwischen 50 und 85, besonders bevorzugt zwischen 60 und 80, insbesondere zwischen 65  
20 und 80 und die Glastemperaturen zumeist nicht höher als 0°C, vorteilhaft nicht höher als -10°C, besonders vorteilhaft nicht höher als -20°C liegen.

- Die Polyacetal-Formmassen gemäß der Erfindung können optional weitere Additive in Mengen von meist bis zu 40 Gew.-% einzeln oder als Gemisch enthalten.  
25 Einsetzbar sind beispielsweise Formaldehydfänger, tribologische Hilfsmittel, Antioxidantien, wie sterisch gehinderte Phenolverbindungen, UV-Stabilisatoren, wie Benzotriazolderivate und Benzophenonderivate, leitfähigkeitsvermittelnde Zusätze bzw. Antistatika, wie Ruße wie insbesondere Leitfähigkeitsruße, Säurefänger, Haftvermittler, Entformungshilfen, Nukleierungsmittel wie Polyoxymethylen-  
30 Terpolymere oder Talk, Farbmittel wie anorganische Pigmente, zum Beispiel Titandioxid, Ultramarinblau, Kobaltblau oder organische Pigmente und Farbstoffe, wie Phthalocyanine, Anthrachinone, Gleitmittel wie Seifen und Ester, beispielsweise

Stearylstearat, Montansäureester, teilverseifte Montansäureester, Stearinsäuren, polare und/oder unpolare Polyethylenwachse, Poly- $\alpha$ -Olefin-Oligomere, Silikonöle, Polyalkylenglykole und Perfluoralkylether, Polytetrafluorethylen, oder sonstige Zusätze, wie ultrahochmolekulares Polyethylen, und thermoplastische oder duroplastische Kunststoffadditive, Elastomere und weitere Polymere.

Als Formaldehydfänger können vorteilhaft eingesetzt werden 0,01 – 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,03 – 0,3 Gew.-%, eines zyklischen Stabilisators, der mindestens ein Stickstoffatom in Ring enthält. Beispiele sind Pyrrolidin, Piperidin, Pyrrol, Pyridin, Purin, Indol, Carbazol, Tryptophan, Oxazol, Imidazol, Thiazol, Picolin, Lutidin, Collidin, Chinolin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin und ihre Derivate. Vorteilhaft sind heterocyclische Verbindungen mit mindestens einem Stickstoffatom als Heteroatom, welches entweder mit einem aminosubstituierten Kohlenstoffatom oder einer Carbonylgruppe benachbart ist, wie zum Beispiel Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyrrolidon, Aminopyridin und davon abgeleitete Verbindungen. Vorteilhafte Verbindungen dieser Gattung sind Aminopyridin und davon abgeleitete Verbindungen. Geeignet sind prinzipiell alle Aminopyridine, wie zum Beispiel Melamin, 2,6-Diaminopyridin, substituierte und dimere Aminopyridine sowie Pyrrolidon und davon abgeleitete Verbindungen und aus diesen Verbindungen hergestellte Mischungen. Beispiele für geeignete Pyrrolidone sind zum Beispiel Imidazolidinon und davon abgeleitete Verbindungen, wie zum Beispiel Hydantoin, dessen Derivate besonders vorteilhaft sind, insbesondere vorteilhaft sind von diesen Verbindungen Allantoin und seine Derivate. Besonders vorteilhaft sind weiter Triamino-1,3,5-Triazin (Melamin) und seine Derivate, wie zum Beispiel Melamin-Formaldehydkondensate und Methylolmelamin. Ganz besonders bevorzugt sind Melamin, Methylolmelamin, Melamin-Formaldehydkondensate und Allantoin. Die zyklischen Stabilisatoren, die mindestens ein Stickstoffatom im Ring enthalten, können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

Weiter vorteilhaft als Formaldehydfänger eingesetzt werden können 0,001-0,5 Gew.-% eines Metallsalzes einer Carbonsäure. Vorteilhaft sind Salze von Fettsäuren, insbesondere Salze von höheren Fettsäuren mit 10 – 32 Kohlenstoffatomen,

bevorzugt 14– 32 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt sind Salze der Montansäuren und Stearinsäure. Bevorzugte Metalle sind solche, die als ein- oder zweiwertige Ionen vorkommen, z.B. Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere Erdalkalimetalle. Besonders bevorzugt sind Magnesium und Calcium, zum Beispiel Calciumstearat. Ganz besonders bevorzugt ist Magnesiumstearat.

Formaldehydfänger können einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden.

Die sterisch gehinderten Phenolverbindungen können in Mengen von 0,05 bis 2,0 Gew. %, bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 1,0 Gew.-%, eingesetzt werden. Beispiele solcher Verbindungen sind Pentaerithrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox 1010, Firma Ciba Geigy), Triethylenglykol-bis-[3-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat] (Irganox 245, Firma Ciba Geigy), 3,3'-bis[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionohydrazid] (Irganox MD 1024, Fa. Ciba Geigy), Hexamethylenglykol-bis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox 259, Firma Ciba Geigy), 3,5-di-tert.butyl-4-hydroxytoluol (Lowinox BHT, Firma Great Lakes). Bevorzugt sind Irganox 1010 und vor allem Irganox 245.

Stabilisatoren aus der Gruppe der Benzotriazolderivate oder Benzophenonderivate oder aromatischen Benzoatderivate können in einer Menge von 0,01 – 1,0 Gew. %, bevorzugt 0,05 – 0,8 Gew. %. enthalten sein. Bevorzugt ist 2-[2'-Hydroxy-3',5'-bis(1,1-dimethylbenzyl)phenyl]-benzotriazol, das als Tinuvin 234 (Firma Ciba Geigy) im Handel erhältlich ist.

Als Lichtstabilisator können beispielsweise 0,01 – 0,8 Gew. %, bevorzugt 0,05 – 0,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,4 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins zur Lichtstabilisierung (HALS) in der erfindungsgemäßen Formmasse enthalten sein. Bevorzugt sind 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-Verbindungen, z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebazat (Tinuvin 770, Firma Ciba Geigy) oder das Polymer aus Bernsteinsäuredimethylester und 1-(2-Hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidin (Tinuvin 622, Firma Ciba Geigy).



Die erfindungsgemäßen Polyoxymethylen-Formmassen können mit den üblichen und bekannten Mischverfahren wie Granulieren, Extrusion, Kneten etc. hergestellt werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Formmassen hergestellt, indem  
5 Polyoxymethylen Polymer mit Zusatzstoffen und Stabilisatoren vermischt und die Mischung anschließend granuliert wird.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften, insbesondere Festigkeit, Schlagzähigkeit, Bruchdehnung und  
10 Bindenahtfestigkeit aus. Dabei verbessert sich die chemische Anbindung und damit die Verträglichkeit der Zusatzstoffe mit dem Polyacetal. Weiter zeichnen sich die erfindungsgemäßen Formmassen durch eine geringe Schädigung bzw. Zersetzung des Polyacetal, geringere Formaldehydemissionen und eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Medien aus.

15 Bei der Verstärkung mit Glasfasern kann durch die verbesserte Anbindung auch der Einsatz verschiedener Fasertypen mit unterschiedlichen Schlichte- und Haftvermittleradditiven zu sehr guten mechanischen Eigenschaften führen, die bei Verwendung von borhaltigen Haftvermittlern nicht zugänglich wären. Die Vorteile der  
20 Erfindung liegen insbesondere in der geringen Zersetzung des Polyacetals, der höheren Beständigkeit und Alterungsbeständigkeit, einer geringen Formaldehydemission, hohen Festigkeit, Schlagzähigkeit, Bruchdehnung und Bindenahtfestigkeit, besseren Beständigkeit bei Medienkontakt und der Wirkung des Katalysators unabhängig von der Fasertype / Schlichte.

25

### Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung für den Fachmann illustrieren und weitere vorteilhafte Ausführungen offenbaren, ohne jedoch den Schutzzumfang  
30 einzuschränken.

Als Basismaterial wurde das Polyoxymethylen-Copolymer Hostaform 13021 von

Ticona eingesetzt. Als weitere Hilfsstoffe wurden 1,41 Gew.-% einer Mischung enthaltend Melamin, Nukleierungsmittel und Antioxidans eingesetzt.

Als Zusatzstoffe wurden Glasfasern verwendet. Als Glasfaser wurde die Glasfaser  
5 NEG T-651H 11µm (Hersteller: Nippon Electric Glass Co., Ltd., Osaka, Japan.) verwendet.

Die Versuche 1 bis 4 sind Vergleichsbeispiele.

10 Die Beispiele gemäß der Erfindung sind 5 bis 19.

In Versuch 1 wurde kein Katalysator eingesetzt.

In den Versuchen 2 bis 4 wurde Borsäure eingesetzt.

15 In den Versuchen 5 bis 8 wurde Ethyltriphenylphosphoniumbromid, in den Versuchen 9 und 10 Tetraphenylphosphoniumbromid, in den Versuchen 11 und 12 Tetrabutylphosphoniumbromid, in den Versuchen 13 und 14 Triphenylphosphan, in den Versuchen 15 und 16 Stearyltributylphosphoniumbromid und in den Versuchen  
20 17 bis 19 wurde Tetra-n-butyltitanat(IV) als Katalysator verwendet.

Die Mengen in der Tabelle sind in Gew.-% angegeben, Zugfestigkeit und Zug-Elastizitätsmodul in MPa, Bruchdehnung in %, Schlagzähigkeiten in kJ/m<sup>2</sup>, TS- und H0-erte werden in % angegeben, KS240 in %/h (Prozent pro Stunde).

25 Die Bestandteile wurden zusammen mit Glasfasern vermengt und anschließend auf einem Extruder (Doppelschneckenextruder ZSK 25MC, Werner & Pfleiderer, Deutschland) bei 190°C Gehäusetemperatur extrudiert und granuliert.  
Prüfkörperherstellung: Das Polyacetalgranulat wurde durch Spritzguss zu  
30 Normprüfkörpern verarbeitet und entsprechend den nachfolgend aufgeführten Methoden charakterisiert: Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Zug-E-Modul wurden nach ISO 527 im Zugversuch ermittelt. Charpy Schlagzähigkeit wurde nach ISO 179-1/eU

für ungekerbte Prüfkörper bzw. nach ISO 176-1/eA für eingekerbte Prüfkörper im Schlagzugversuch ermittelt.

Die Werte für den Gewichtsverlust bei 240°C (Thermowaage (KS 240 )) werden durch Erhitzen einer Probe für 25 bis 60 Minuten auf 240°C unter Stickstoffatmosphäre auf einer Thermowaage bestimmt. Es wird der Gewichtsverlust in Milligramm pro Zeit erhalten. Der Gewichtsverlust wird in Prozent pro Stunde angegeben.

- 10 Die Werte für den 155°C Formaldehyd-Abbau werden durch Erhitzen einer Probe auf 155°C bestimmt. Dabei wird die Formaldehyd-Emission aus dem Polyacetal ermittelt, indem der Formaldehyd mit Inertgas aus dem Probenraum ausgetragen wird. Das Formaldehyd-beladene Inertgas perlt durch eine Natriumsulfitlösung. Dabei reagiert Formaldehyd mit Natriumsulfit unter Freisetzung von Natronlauge.
- 15  $(\text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{CH}_2(\text{NaSO}_3)\text{OH})$ . Die entstandene Lauge wird mit Säure titriert.

- Die thermische Stabilität der Polyacetalschmelze wird dadurch bestimmt, dass die Probe für 2 Stunden auf 230°C unter Luft erhitzt wird. Der Gewichtsverlust wird in Prozent vom Ausgangsgewicht angegeben.
- 20

Die Tabellen 1 bis 3 enthalten die Zusammensetzungen der Formmassen und die entsprechenden Prüfergebnisse.

- 25 Durch den Einsatz der Katalysatoren konnten die mechanischen Kennwerte, wie die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und noch signifikanter die schlagmechanischen Eigenschaften, insbesondere die Schlagzähigkeit, noch deutlicher die Kerbschlagzähigkeit verbessert werden. Daneben zeichnen sich die verwendeten Katalysatoren durch eine geringe thermische Schädigung des Polyacetals (hohe thermische Stabilität) aus.
- 30

Insbesondere Beispiel 6 mit 0,005 Gew.-% Ethyltriphenylphosphoniumbromid

zeichnet sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften bei gleichzeitig sehr niedriger Schädigung des Polyacetals und niedrigen Formaldehyd-Emissionen (155°C Formaldehyd-Abbauwert) aus.

- 5 Noch niedrigere Zersetzungsneigung auf das Polyacetal und höhere Beständigkeit weist Beispiel 19 auf. Hier ist insbesondere die gleichzeitige Wirkung auf Zugfestigkeit und Steifigkeit signifikant.

- 10 Im Vergleich zu Borsäure sind höhere Zugfestigkeiten, Bruchdehnungen, Schlagzähigkeiten und Kerbschlagzähigkeiten bei niedrigerem Schädigungsgrad des Polyacetals zugänglich, wie in Beispiel 6 zu sehen.

Tabelle 1

Bestandteil / Eigenschaften	Einheit	1	2	3	4	5	6	7
Polyoxymethylene-Copolymer	Gew.-%	72,5900	72,5400	72,5600	72,5800	72,5600	72,5850	72,5890
Zusatzstoffe	Gew.-%	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
Glasfaser	Gew.-%	26	26	26	26	26	26	26
Borsäure	Gew.-%	-	0,05	0,03	0,01			
P(Ph)3EiBr	Gew.-%	-				0,03	0,005	0,001
P(Ph)4Br								
P(Bu)4Br								
Stearyltributylphosphoniumbromid								
P(Ph)3								
n-Butyllitanat (IV)	Gew.-%							
MVR 190/2,16	ml/10min	3,0	4,1	3,8	4,0	4,9	3,8	3,5
Zug-E-Modul	MPa	9320	9423	9599	9150	9181	9421	9495
Zugfestigkeit	MPa	130	145	147	142	150	150	144
Bruchdehnung	%	2,4	2,8	2,8	2,9	3,0	3,1	2,8
Schlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	48	59	60	62	61	69	62
Kerbschlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	6,5	9,0	9,3	9,1	9,7	11,1	9,7
Thermische Stabilität (230°C)	%	1,4	7,3	4,9	3,5	5,9	2,1	2,0
KS 240: Thermowaage	%/h	0,11	1,08	0,74	0,57	1,59		
155°C, Formaldehyd-Abbauwert	ppm/h	0	72	17	15	90	9	5

Tabelle 2

Bestandteil / Eigenschaften	Einheit	8	9	10	11	12	13	14
Polyoxymethylene-Copolymer	Gew.-%	72,5893	72,5600	72,5850	72,5600	72,5850	72,5600	72,5850
Zusatzstoffe	Gew.-%	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
Glasfaser	Gew.-%	26	26	26	26	26	26	26
Borsäure	Gew.-%							
P(Ph)3EtBr	Gew.-%	0,0007						
P(Ph)4Br			0,03	0,005				
P(Bu)4Br					0,03	0,005		
Stearyltributylphosphoniumbromid								
P(Ph)3							0,03	0,005
n-Butyl titanat (IV)	Gew.-%							
MVR 190/2, 16	ml/10min	3,4	3,6	3,4	3,3	3,6	3,3	3,1
Zug-E-Modul	MPa	9603	9536	6510	9631	9632	9611	9498
Zugfestigkeit	MPa	141	148	143	151	151	144	144
Bruchdehnung	%	2,7	2,9	2,7	2,9	2,9	2,7	2,8
Schlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	58	65	56	64	66	60	60
Kerbschlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	8,9	10,5	9,2	10,7	10,8	9,3	9,1
Thermische Stabilität (230°C)	%	1,9	2,2	2,2	5,2	2,2	1,8	1,8
KS 240: Thermowaage	%/h							
155°C, Formaldehyd-Abbauwert	ppm/h	5	15	10	14	18	4	4

Tabelle 3

Bestandteil / Eigenschaften	Einheit	15	16	17	18	19
Polyoxymethylene-Copolymer	Gew.-%	72,5600	72,5850	72,0900	72,4900	72,5850
Zusatzstoffe	Gew.-%	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
Glasfaser	Gew.-%	26	26	26	26	26
Borsäure	Gew.-%					
P(Ph)3EtBr	Gew.-%					
P(Ph)4Br						
P(Bu)4Br						
Stearyltributylphosphoniumbromid		0,03	0,005			
P(Ph)3						
n-Butyltitanat (IV)	Gew.-%			0,500	0,100	0,005
MVR 190/2,16	ml/10min	3,5	3,4	3,8	3,7	3,0
Zug-E-Modul	MPa	9514	9576	9353	12479	10079
Zugfestigkeit	MPa	144	141	83	150	143
Bruchdehnung	%	2,7	2,6	1,5	2,0	2,6
Schlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	60	55	22	46	58
Kerbschlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	9,7	9,0	5,3	7,1	8,8
Thermische Stabilität (230°C)	%	2,8	1,7	2,3	1,3	1,8
KS 240: Thermowaage	%/h			0,14	0,17	0,13
155°C, Formaldehyd-Abbauwert	ppm/h	1	0	3	5	0

Die folgenden Beispiele beschreiben die Herstellung der erfindungsgemäßen langfaserverstärkten Polyacetal-Formmassen.

Als Zusatzstoffe wurden Glasfasern verwendet. Die untersuchten  
5 langfaserverstärkten Polyacetal-Kunststoffstrukturen wurden nach dem Pultrusionsverfahren hergestellt. Dazu wurde eine Reihe von Glasfaser Bündel (E-Glas, direkt roving 2200 tex, Star\*Rov 860, Hersteller: Johns Manville, Engineered Products Group, Denver, CO, USA) bei kontinuierlichem Abwickeln erhitzt und dann durch eine Schmelzdüse geleitet. Die Schmelzdüse war befüllt mit einer Schmelze  
10 aus einem Polyacetal-Kunststoff. Die Bestandteile der Schmelze wurden zuvor in einem Extruder im Gewichtsverhältnis, wie in Tabelle 1 angegeben geschmolzen. Als Basismaterial wurde das Polyoxymethylen-Copolymer Hostaform 52021 von Ticona eingesetzt. Als weitere Hilfsstoffe wurden 1,41 Gew.-% einer Mischung enthaltend Melamin, Nukleierungsmittel und Antioxidans eingesetzt. Die  
15 Glasfaserbündel wurden in den geschmolzenen Kunststoff in der Schmelzdüse getaucht. In diesem Schritt wurde der Anteil der Glasfaserbündel auf 40 Gew.-% eingestellt, in dem die Abzugsgeschwindigkeit der Glasfaserbündel und die Zugabemengen an geschmolzenen Polyacetal-Kunststoff geregelt wurden. Die Glasfaserstränge wurden ausführend aus der Schmelzdüse durch eine Formdüse  
20 und eine Formrolle geführt und abgekühlt. Dann wurden die Stränge mit einem Stranggranulator auf eine stäbchenförmige Struktur von 10 mm Länge geschnitten.

Die Versuche 20 bis 21 sind Vergleichsbeispiele. Die Beispiele gemäß der Erfindung sind 22 und 23. In Versuch 20 wurde kein Katalysator eingesetzt. In Versuch 21  
25 wurde Borsäure eingesetzt. In Versuch 22 wurde Ethyltriphenylphosphoniumbromid, in Versuch 23 Tetra-n-butyltitanat(IV) als Katalysator verwendet.

Die Mengen in der nachstehenden Tabelle sind in Gew.-% angegeben, Zugfestigkeit und Zug-Elastizitätsmodul in MPa, Bruchdehnung in %, Schlagzähigkeiten in kJ/m<sup>2</sup>,  
30 TS wird in %, 155°C Test in ppm/h (ppm Formaldehyd pro Stunde) angegeben. Prüfkörperherstellung: Das Polyacetalgranulat wurde durch Spritzguss zu Normprüfkörpern verarbeitet und entsprechend den nachfolgend aufgeführten



Methoden charakterisiert: Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Zug-E-Modul wurden nach ISO 527 im Zugversuch ermittelt. Charpy Schlagzähigkeit wurde nach ISO 179-1/eU für ungekerbte Prüfkörper bzw. nach ISO 176-1/eA für eingekerbte Prüfkörper im Schlagzugversuch ermittelt.

5

Die Werte für den 155°C Formaldehyd-Abbau werden durch Erhitzen einer Probe auf 155°C bestimmt. Dabei wird die Formaldehyd-Emission aus dem Polyacetal ermittelt, indem der Formaldehyd mit Inertgas aus dem Probenraum ausgetragen wird. Das Formaldehyd-beladene Inertgas perlt durch eine Natriumsulfitlösung.

10 Dabei reagiert Formaldehyd mit Natriumsulfit unter Freisetzung von Natronlauge. ( $\text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{CH}_2(\text{NaSO}_3)\text{OH}$ ). Die entstandene Lauge wird mit Säure titriert.

15 Die thermische Stabilität der Polyacetalschmelze wird dadurch bestimmt, dass die Probe für 2 Stunden auf 230°C unter Luft erhitzt wird. Der Gewichtsverlust wird in Prozent vom Ausgangsgewicht angegeben.

Die Tabelle 4 enthält die Zusammensetzungen der Formmassen und die entsprechenden Prüfergebnisse.

20

Durch den Einsatz der Katalysatoren konnten die mechanischen Kennwerte, wie die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und noch signifikanter die schlagmechanischen Eigenschaften, insbesondere die Kerbschlagzähigkeit, noch deutlicher die Schlagzähigkeit verbessert werden. Daneben zeichnen sich die verwendeten

25 Katalysatoren durch eine geringe thermische Schädigung des Polyacetals (niedriger TS-Wert, hohe thermische Stabilität) aus.

Insbesondere Beispiel 22 mit 0,005 Gew.-% Ethyltriphenylphosphoniumbromid zeichnet sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften bei gleichzeitig sehr

30 niedriger Schädigung des Polyacetals und niedrigen Formaldehyd-Emissionen (155°C Formaldehyd-Abbauwert) aus.

Im Vergleich zu Borsäure sind höhere Zugfestigkeiten, Bruchdehnungen, Schlagzähigkeiten und Kerbschlagzähigkeiten bei niedrigerem Schädigungsgrad des Polyacetals zugänglich, wie in Beispiel 22 zu sehen.

Tabelle 4

Bestandteil /	Einheit	20	21	22	23
Polyoxymethylen-Copolymer	Gew.-	58,590	58,560	58,585	58,490
Zusatzstoffe	Gew.-	1,41	1,41	1,41	1,41
Glasfaser	Gew.-	40	40	40	40
Borsäure	Gew.-		0,03		
P(Ph)3EtBr	Gew.-			0,00	
n-Butyltitanat	Gew.-				0,10
Zug-E-Modul	MPa	1298	1384	1405	1347
Zugfestigkeit	MPa	108	159	192	113
Bruchdehnung	%	1,2	1,6	2,0	1,1
Schlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m	22	42	66	31
Kerbschlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m	15,9	24,8	25,9	25,0
Thermische Stabilität (230°C)	%		5,6	3,0	
155°C. Formaldehyd-Abbauwert	ppm/		33	9	

## Patentansprüche

## 1. Polyacetal-Formmasse enthaltend

- 5      a) 20 Gew.-% - 99 Gew.-% eines Polyacetalhomo- oder Copolymeren,  
b) 0,1 Gew.-% - 80 Gew.-% eines Zusatzstoffes, und  
c) bis zu 1,0 Gew. % eines Katalysators, der eine chemische Reaktion  
zwischen dem Polyacetal-Matrixpolymeren und der Oberfläche des  
Zusatzstoffes katalysiert,

10      wobei der Katalysator das Element Bor nicht enthält und keine Brönsted-  
Säure ist.

## 2. Polyacetal langfaserverstärkte Formmasse nach Anspruch 1 enthaltend

- 15      d) 20 Gew.-% - 90 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo- oder –  
Copolymers;  
e) 10 Gew.-% - 80 Gew.-% einer Verstärkungsfasern,  
f) 0,00001 Gew.-% - 1,0 Gew.-% mindestens eines Katalysators, der  
eine chemische Reaktion zwischen dem Polyacetalhomo- oder  
Copolymeren und der Oberfläche der Verstärkungsfasern katalysiert.

- 20      3. Polyacetal-Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Menge an Komponente a) 20 bis 99 Gew %, an Komponente b) 0,1 bis 80 Gew.  
% und an Komponente c) 0,00001 bis 0,5 Gew.-% beträgt.

- 25      4. Polyacetal-Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein  
Katalysator oder eine Mischung von Katalysatoren eingesetzt wird, der  
Umesterungs-, Umamidierungs- oder Umurethanisierungsreaktionen katalysiert  
oder der die Ausbildung von Ester-, Amid- und Urethangruppen katalysiert.

- 30      5. Polyacetal-Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der  
Katalysator ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus  
Phosphoniumsalzen, Phosphanen, Ammoniumsalzen, Sulfoniumsalzen,  
Titanaten, Titanylverbindungen, Zirconaten und deren Mischungen.

6. Polyacetal-Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatzstoff ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus mineralischen Füllstoffen, Verstärkungsfasern, Schlagzähmodifikatoren, oder deren Mischungen.
7. Polyacetal Formmasse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Schlagzähmodifikator ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, zweiphasigen Mischungen aus Polybutadien und Styrol/Acrylnitril (ABS), modifizierten Polysiloxanen, Silicon-Kautschuken, Pfcopolymeren aus einem kautschukelastischen, einphasigen Kern auf Basis von Polydien und einer harten Pfcopfhülle (Kern-Hüllen- bzw. Core-Shell-Struktur), oder aus Gemischen dieser Komponenten.
8. Polyacetal-Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Ethyltriphenylphosphoniumbromid, Tetraphenylphosphoniumbromid, Tetrabutylphosphoniumbromid, Stearyltributylphosphoniumbromid, Triphenylphosphan, n-Butyltitanat oder deren Mischungen.
9. Polyacetal-Formmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die langfaserverstärkte Polyacetal-Formmasse ein Glasfaserbündel ist, welches mit einer oder mehrerer Schichten des Polyacetalhomo- oder Copolymeren ummantelt ist, so dass die Fasern mit dem Polyacetalhomo- oder Copolymeren imprägniert sind.
10. Polyacetal-Formmasse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die das Glasfaserbündel von dem Polyacetalhomo- oder Copolymeren oder einem Blend von Polyacetalhomo- oder Copolymeren benetzt ist und das imprägnierte Glasfaserbündel von einer anderen Komponente ummantelt ist und das imprägnierte Glasfaserbündel und die andere Komponente an der Oberfläche miteinander verbunden sind.

11. Geformter Gegenstand erhältlich durch Formgebung einer Polyacetal-  
Formmasse nach Anspruch 1.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/EP 03/02174

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L59/00 C08K5/14 C08K5/50 C08K5/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 625 (C-1279), 29 November 1994 (1994-11-29) & JP 06 240105 A (POLYPLASTICS CO), 30 August 1994 (1994-08-30) abstract	1-6,8,11
X	& JP 06 240105 T (POLYPLASTICS CO) 30 August 1994 (1994-08-30) paragraph '0006! paragraph '0012!; example 12; table 3 paragraph '0014!; examples 15-17; table 5	1-6,8,11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 209 (C-186), 14 September 1983 (1983-09-14) & JP 58 109551 A (MITSUBISHI GAS KAGAKU KK), 29 June 1983 (1983-06-29) abstract	1,3-6,11
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2003

Date of mailing of the international search report

07/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Öhm, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/02174

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 180 761 A (SHIAO SHIN-JEN) 19 January 1993 (1993-01-19) column 5, line 10 - line 11 column 7, line 6 - line 15; example 13 -----	1,3-6,11
A	EP 0 765 910 A (POLYPLASTICS CO) 2 April 1997 (1997-04-02) cited in the application claims 1,2 -----	1-11



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Patent Application No

PCT/EP 03/02174

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 06240105	A	30-08-1994	JP 3224158 B2	29-10-2001
JP 58109551	A	29-06-1983	JP 1609140 C	28-06-1991
			JP 2033740 B	30-07-1990
US 5180761	A	19-01-1993	AU 9032591 A	30-12-1992
			WO 9220736 A1	26-11-1992
EP 0765910	A	02-04-1997	JP 3285480 B2	27-05-2002
			JP 9151298 A	10-06-1997
			BR 9603876 A	02-06-1998
			CA 2186558 A1	30-03-1997
			CN 1152588 A ,B	25-06-1997
			EP 0765910 A2	02-04-1997
			KR 196682 B1	15-06-1999
			US 5777019 A	07-07-1998

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02174

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C08L59/00 C08K 14 C08K5/50 C08K5/56

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 625 (C-1279), 29. November 1994 (1994-11-29) & JP 06 240105 A (POLYPLASTICS CO), 30. August 1994 (1994-08-30) Zusammenfassung	1-6, 8, 11
X	& JP 06 240105 T (POLYPLASTICS CO) 30. August 1994 (1994-08-30) Absatz '0006! Absatz '0012!; Beispiel 12; Tabelle 3 Absatz '0014!; Beispiele 15-17; Tabelle 5	1-6, 8, 11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 209 (C-186), 14. September 1983 (1983-09-14) & JP 58 109551 A (MITSUBISHI GAS KAGAKU KK), 29. Juni 1983 (1983-06-29) Zusammenfassung	1, 3-6, 11

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juni 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Öhm, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02174

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 180 761 A (SHIAO SHIN-JEN) 19. Januar 1993 (1993-01-19) Spalte 5, Zeile 10 - Zeile 11 Spalte 7, Zeile 6 - Zeile 15; Beispiel 13 -----	1,3-6,11
A	EP 0 765 910 A (POLYPLASTICS CO) 2. April 1997 (1997-04-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2 -----	1-11

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP-03/02174

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 06240105	A	30-08-1994	JP	3224158 B2	29-10-2001
JP 58109551	A	29-06-1983	JP	1609140 C	28-06-1991
			JP	2033740 B	30-07-1990
US 5180761	A	19-01-1993	AU	9032591 A	30-12-1992
			WO	9220736 A1	26-11-1992
EP 0765910	A	02-04-1997	JP	3285480 B2	27-05-2002
			JP	9151298 A	10-06-1997
			BR	9603876 A	02-06-1998
			CA	2186558 A1	30-03-1997
			CN	1152588 A ,B	25-06-1997
			EP	0765910 A2	02-04-1997
			KR	196682 B1	15-06-1999
			US	5777019 A	07-07-1998